



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55133466 A**(43) Date of publication of application: **17.10.80**

(51) Int. Cl

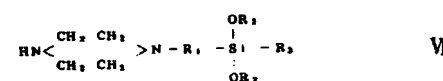
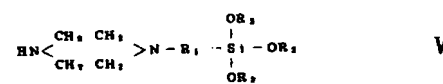
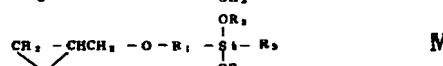
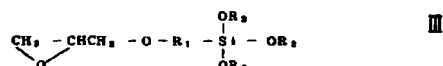
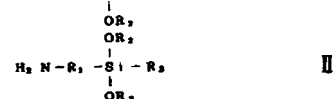
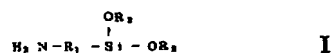
C09D 3/82
C08G 77/26
(21) Application number: **54040336**(22) Date of filing: **05.04.79**(71) Applicant: **ICHIKOH IND LTD**(72) Inventor: **UBUKATA TSUTOMU**
SEKINE EIICHI(54) **CURABLE COMPOSITION FOR COATING METAL SURFACE**

(57) Abstract:

PURPOSE: The title composition capable of improving the abrasion and chemical resistance and hardness of a metal surface, comprising a mixture of a specific aminosilane, epoxy-silane, and alkoxysilane, cohydrolyzed with a (semi)metal salt.

CONSTITUTION: A mixture of (A) 0.5W20pts.wt. of an aminosilane compound of formula I, II, III, or IV (R_1 is 26C alkyl or vinyl group-containing alkene; R_2 is H or 24C alkyl group; R_3 is 24C alkyl group), (B) 5W70pts.wt. of an epoxy group-containing silane compound [low (co)polymer], of formula V or VI, and (C) 5W70pts.wt. of an alkoxy group-containing silane compound of formula VII (R is 24C alkyl group) is cohydrolyzed with (D) 0.01W15pts.wt. of a (semi)metal salt, e.g. boron trichloride, or its aqueous solution and (E) water and a solvent to give the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-133466

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 3/82
C 08 G 77/26

識別記号

庁内整理番号
7167-4 J
7167-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 金属表面コーティング用硬化組成物

⑮ 特 願 昭54-40336
⑯ 出 願 昭54(1979)4月5日
⑰ 発 明 者 生方勉
蓮田市大字馬込1843

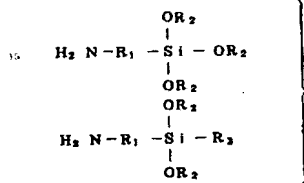
⑱ 発 明 者 関根栄一
東村山市萩山町2-21-1
⑲ 出 願 人 市光工業株式会社
東京都品川区東五反田5丁目10
番18
⑳ 代 理 人 弁理士 秋本正実

明 細 書
発 明 の 名 称 金属表面コーティング用硬化組成物

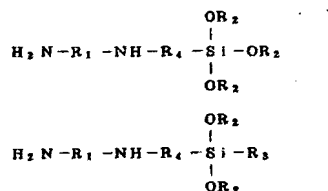
特許請求の範囲

5 一般式(イ)で示されるアミノシラン化合物 0.5~20部と、一般式(ロ)で示されるエポキシ基含有シラン化合物またはその低(共)重合体 5~70部と、一般式(ハ)で示されるアルコキシ基含有シラン化合物 5~70部とを混合し、これに金属乃至半金属の塩
10 およびその水溶液 0.01~15部と水並びに溶媒を加えて共加水分解物としたことを特徴とする金属表面コーティング用硬化組成物。

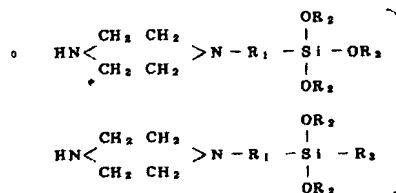
一般式(イ)



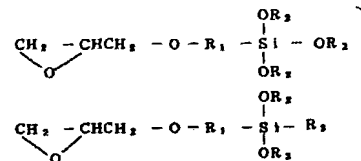
、または



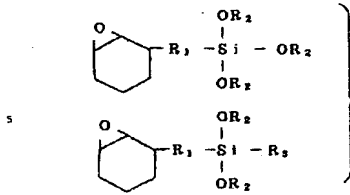
または



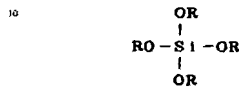
、一般式(ロ)



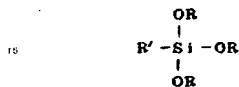
、または



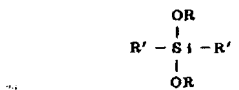
一般式(1)



または



または



このため、蒸着金属表面の耐摩耗性、表面硬度の改善が種々検討されているが、蒸着金属表面との密着性が良好で、耐摩耗性および表面硬度が優秀なコーティング剤は未だに開発されていない。

すなわち、従来の蒸着金属表面のコーティング剤は、処理後の耐摩耗性、表面硬度などが劣っているため、処理表面に付着したゴミやホコリを除去しようとするとき傷がつき易く、美観を悪くするばかりでなく、耐候性、耐薬品性ならびに寿命の点などで問題がある。

本発明は、前記の如き従来技術の問題点に鑑み、鋭意実験研究の結果、金属表面の耐摩耗性、耐薬品性、表面硬度などを改善することができるコーティング用硬化組成物を完成した。

すなわち、本発明は、一般式(1)で示されるアミノシラン化合物 0.5 ～ 20 部と、一般式(2)で示されるエポキシ基含有シラン化合物またはその低(共)重合体 5 ～ 70 部と、一般式(3)で示すアルコキシ基含有シラン化合物 5 ～ 70 部とを混合し、これに金属乃至半金属の塩およびその水溶液 0.01 ～ 15 部と

たらし、式中、 R_1 は炭素数 6 以下の直鎖または分枝アルキル基およびビニル結合を含むアルケン基、 R_2 は水素または炭素数 4 以下の直鎖または分枝アルキル基、 R_3 は炭素数 4 以下の直鎖または分枝アルキル基、 R_4 は炭素数 2 ～ 4 の直鎖または分枝アルキル基、 R は炭素数 4 以下の直鎖または分枝アルキル基、 R' は炭素数 4 以下の直鎖または分枝アルキル基およびフェニル基。

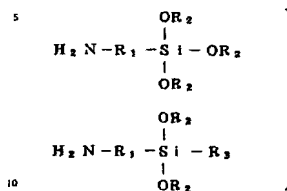
発明の詳細な説明

本発明は、金属表面、特に真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などによつて蒸着された金属表面の耐摩耗性、表面硬度、耐薬品性などを著るしく向上させることができる金属表面コーティング用硬化組成物に関するものである。

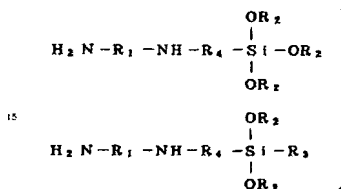
プラスチックの表面に、アルミ、クロム、金、銀、銅、白金などの金属を蒸着させると、その表面は前記金属と同様の外観を満足させることができるが、これらを電気メッキしたものと比較すると、特に耐摩耗性、表面硬度において劣っている。

水並びに溶媒を加えて共加水分解物としたことを特徴とする金属表面コーティング用硬化組成物である。

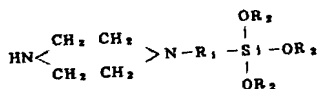
一般式(1)



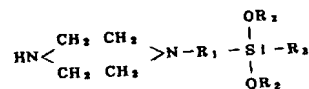
または



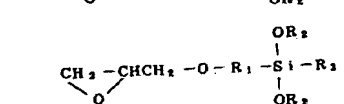
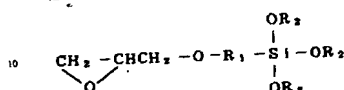
1 または



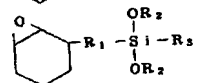
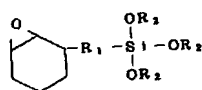
5



一般式 (c)

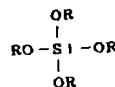


15 または

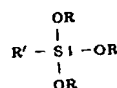


20

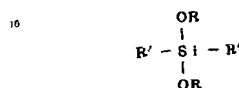
1 一般式 (d)



5 または



または



たゞし、式中、 R_1 は炭素数6以下の直鎖または分枝アルキル基およびビニル結合を含むアルケン基、 R_2 は水素または炭素数4以下の直鎖または分枝アルキル基、 R_3 は炭素数4以下の直鎖または分枝アルキル基、 R_4 は炭素数2~4の直鎖または分枝アルキル基、 R は炭素数4以下の直鎖または分枝アルキル基、 R' は炭素数4以下の直鎖または分枝アルキル基およびフェニル基。

9

10

1 本発明の組成物は、アミノシラン化合物 0.5~10部と、エポキシ基を含有するシラン化合物 5~70部と、アルコキシシラン化合物 5~70部とを混合し、これに水 5~15部、金属乃至半金属の塩およびその水溶液 0.01~10部、溶媒、並びに必要な応じ金属乃至半金属の塩と同種または別種の酸触媒 0.01~3部を添加し、室温においては1.5時間以上、加熱する場合は40℃~90℃で10分以上加水分解させることによつて製造することができる。

10 本発明によつて得られた組成物は、これを適当な塗布方法により金属の表面に塗布し、50℃~150℃、最適温度は70℃~120℃で30分~4時間加熱硬化させることにより金属の表面に超硬樹脂被膜を形成させることができる。

15 塗布方法は、はけ塗り、スプレー塗り、浸漬塗りなど、基材の形状乃至使用目的によつて任意に選択することができる。

前記本発明組成物のうち、金属表面との結合に主として関与するのは、アミノシラン化合物とエポキシ基含有シラン化合物であり、アミノシラン

1 化合物 0.5~20部をエポキシ基含有化合物 5~70部に混合すると、透明で金属膜との密着性に優れた硬化皮膜をつくることができる。この場合、エポキシ基含有シラン化合物の量を一定にして、前記範囲以外のアミノシラン化合物を混合すると、0.5部以下では金属との密着性が悪く、膜の硬化時間が長くなり、20部以上では表面硬度が低下すると共に、外観が悪くなる。また、アミノシラン化合物の量を一定としてエポキシ基含有シラン化合物を前記指定範囲以外に配合すると、5部以下では外観が悪化すると共に、耐薬品性が低下し、70部以上では表面硬度が低下すると共に膜の硬化時間が長くなる。従つて両者の混合比は、前記の如くアミノシラン化合物 0.5部~20部、エポキシ基含有シラン化合物 5部~70部とする必要がある。

また、本発明組成物中に配合されるアルコキシシラン化合物は、前記アミノシラン化合物とエポキシ基含有シラン化合物とにより形成される皮膜に表面硬度や耐摩耗性を付与させるものであつて、その配合割合が5部以下では殆んどその効果がな

く、70部以上では硬化した皮膚にクラックが発生しやすくなる。従つて、アルコキシラン化合物の配合割合は5部〜70部とする必要がある。

本発明において使用する金属乃至半金属の塩は、前記3種のシラン化合物で作られる硬化皮膚をさらに硬くする働きをするものである。しかし乍ら、その配合割合が0.01部以下ではその効果が殆んどなく、15部以上では硬化皮膚の柔軟性を及び接着力の低下が起り、あるいは沈痂が生じたり着色されるおそれがある。従つて、金属乃至半金属の配合割合は0.01部〜15部とする必要がある。

酸触媒は加水分解反応を速やかならしめるためのもので、その添加量はなるべく少量がよい。しかし、0.01部以下ではその効果がなく、10部以上では反応が進みすぎて不適当である。

本発明の組成物の原料成分の1つのアミノシラン化合物としては、下記のもの为例示される。

アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルトリアプロポキシシラン、アミノメチルトリアブトキシシラン、

特開昭55-133466(4)

アミノエチルトリメトキシシラン、アミノエチルトリエトキシシラン、アミノエチルトリアプロポキシシラン、アミノエチルトリアブトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリアプロポキシシラン、N-アミノメチル-アミノメチルトリメトキシシラン、N-アミノメチル-アミノメチルトリエトキシシラン、N-アミノメチル-アミノメチルトリアプロポキシシラン、N-アミノメチル-アミノメチルトリアブトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリアプロポキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリアブトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリアプロポキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリアブトキシシラン、N-アミノメチル-β-アミ

ノエチルトリメトキシシラン、N-アミノメチル-β-アミノエチルトリアブトキシシラン、N-アミノメチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノメチル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノメチル-γ-アミノプロピルトリアプロポキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリアプロポキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリアブトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリアプロポキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルトリアブトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルトリアブトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルメチルジメトキシシラン、アミノエチルメチルジプロポキシシラン、アミノ

エチルメチルジブトキシシラン、アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルメチルジプロポキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルメチルジメトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルメチルジエトキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルメチルジプロポキシシラン、N-β-アミノエチル-β-アミノエチルメチルジブトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルメチルジプロポキシシラン、N-γ-アミノプロピル-γ-アミノプロピルメチルジブトキシシラン、N-アミノメチル-β-アミノエチルメチルジメトキシシラン、N-アミノメチル-β-アミノエチルメチルジエトキシシラン、N-アミノメチル-β-アミノエチルメチルジプロポキシシラン、N-アミノメチル-β-アミノエチルメチルジブ

1 トキシシシラン、N-アミノメチル-γ-アミノプロ
 ピルメチルジメトキシシシラン、N-アミノメチ
 ル-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシシラン、
 N-アミノメチル-γ-アミノプロピルメチルジ
 6 プロポキシシシラン、N-γ-アミノプロピル-β
 -アミノエチルメチルジメトキシシシラン、N-γ
 -アミノプロピル-β-アミノエチルメチルジエ
 トキシシシラン、N-γ-アミノプロピル-β-ア
 ミノエチルメチルジプロポキシシシラン、N-γ-
 10 アミノプロピル-β-アミノエチルメチルジブト
 キシシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノ
 プロピルメチルジメトキシシシラン、N-β-アミ
 ノエチル-γ-アミノプロピルメチルジエトキシ
 シシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロ
 15 ピルメチルジプロポキシシシラン、N-β-アミノ
 エチル-γ-アミノプロピルメチルジブトキシシ
 シラン等。

また、本発明組成物の原料成分の1つであるエポキシ基含有シラン化合物としては、下記のものが例示される。

β-グリシドキシエチルプロピルジブトボキシ
 シラン、β-グリシドキシエチルプロピルジブト
 キシシラン、α-グリシドキシエチルプロピルジ
 メトキシシラン、α-グリシドキシエチルプロピ
 ルジエトキシシラン、α-グリシドキシエチルプ
 ロピルジブトボキシシラン、α-グリシドキシエ
 チルプロピルジブトキシシラン、β-グリシドキ
 シエチルプロピルジメトキシシラン、β-グリシ
 ドキシエチルプロピルジエトキシシラン、β-グ
 リシドキシエチルプロピルジブトボキシシラン、
 β-グリシドキシエチルプロピルジブトキシシラ
 ン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
 β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β
 -グリシドキシエチルトリブトボキシシラン、β
 -グリシドキシエチルトリブトキシシラン、α-
 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-
 グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、α-
 グリシドキシプロピルトリブトボキシシラン、α
 -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、β
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β

α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
β-グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、
β-グリシドキシプロピルトリアプトキシシラン、
β-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、
β-グリシドキシエチルメチルジプロポキシシ
ラン、β-グリシドキシエチルメチルジブトキシシ
ラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキ
シシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジ
プロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピル
メチルジブトキシシラン、β-グリシドキシプロ
ピルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシ
プロピルメチルジプロポキシシラン、β-グリシ
ドキシプロピルメチルジブトキシシラン、β-グ
リシドキシエチルエチルジエトキシシラン、
β-グリシドキシエチルエチルジプロポキシシラ
ン、β-グリシドキシエチルエチルジブトキシシ

1 ラン、 α -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルエチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルエチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシエチルエチルジブトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジプロポキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジブトキシシラン、 β -グリシドキシエチルプロピルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルプロピルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルエチルジプロポキシシラン、ビニルエチルジブトキシシラン、ビニルプロピルジメトキシシラン、ビニルプロピルジエトキシシラン、ビニルプロピルジプロポキシシラン、モノエポキシトリビニルシラン、ジエポキシジビニルシラン、トリ

エポキシモノビニルシラン等。

また、本発明組成物の成分の1つであるアルコキシシラン化合物の例としては、下記のものがある。

- 5 モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、モノ
- 10 n -プロピルトリエトキシシラン、ジ- n -プロピルジエトキシシラン、トリ- n -プロピルモノエトキシシラン、モノ- n -ブチルトリエトキシシラン、ジ- n -ブチルジエトキシシラン、トリ- n -ブチルモノエトキシシラン、ジフェニル
- 15 ジエトキシシラン、メチルオルソシリケート、エチルオルソシリケート、 n -プロピルオルソシリケート、イソプロピルオルソシリケート、 n -ブチルオルソシリケート、イソブチルオルソシリケート、sec-ブチルオルソシリケート、tert-

β (3, 4 エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン10部と、メチルトリメトキシシラン15部と、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン2部とを混合しておき、これとは別に、水10部と三塩化硼素 (10 g/l 溶液) 2部とメチルアルコール20部とを混合した混合液を用意し、前記シラン化合物の混合物を攪拌し乍ら前記混合液を除去に加えて両者を混合し、その溶液を55℃にて40分間加熱して共加水分解物とする。

得られた組成物をプラスチック基材に蒸着した金属の表面に塗布し、90℃で2.5時間加熱して硬化させた。

実施例 2

β (3, 4 エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン10部と、メチルトリメトキシシラン15部と、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン1.5部と、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン1部とを混合し、これとは別に、水10部、

特開昭55-133466 (6)

ブチルオルソシリケート、シクロヘキシルオルソシリケート、ペルフルオロシリケート、 α -クレジルオルソシリケート、 m -クレジルオルソシリケート等。

- 5 本発明の原料の一部である金属乃至半金属の塩及びその水溶液とは、Al, Ga, In, Sn, Pb, Zn, Cd, Ti, B, Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Se の透明または白色の結晶及び非結晶物である塩化物、塩素酸化物、オキシ塩化物、過塩素酸化物、過酸化物、硫酸化物、酢酸化物、臭化物、砒酸化物、臭素酸化物、硝酸化物、亜硝酸化物、硫酸化物、亜硫酸化物、リン酸化物、亜リン酸化物等の結晶そのもの及びその水溶液である。

本発明で用いる酸触媒としては、亜リン酸、リン酸、次亜リン酸、塩酸、過塩素酸、塩素酸、硫酸、アルミン酸、硼酸、硝酸、硫酸、酢酸、過ヨウ素酸等がある。

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1

塩化リン (10 g/l 溶液) 2部、硫酸 (50 cc/l 溶液) 0.1部、過塩素酸 0.01部とを混合させ、両者を少しづつ攪拌し乍ら混合する。この溶液を60℃にて1時間加熱してコーティング用組成物を得る。

- 5 得られた組成物をプラスチック基材に蒸着した金属の表面に塗布し、80℃にて3時間加熱し硬化させた。

実施例 3

β (3, 4 エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン10部と、ジメチルジメトキシシラン10部と、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン2部と、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン1.5部とを混合し、これとは別に、水10部、硫酸 (20 g/l 溶液) 0.5部、硼酸溶液 (30 g/l) 2.0部、過塩素酸 0.01部、メチルアルコール30部とを混合させ、両者を少しづつ攪拌し乍ら混合する。得られた溶液を60℃にて1時間加熱する。これをプラスチック基材に蒸着した金属の表面に塗布し、90℃にて3時間加熱硬化させた。

実施例 4

ア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 10 部と、メチルトリメトキシシラン 5 部と、ア－アミノプロピルトリエトキシシラン 0.5 部と、N－β（アミノエチル）ア－アミノプロピルトリメトキシシラン 2 部とを混合させておき、これとは別に、水 10 部、硼酸（30 g/L 溶液）2.0 部、塩酸 0.05 部、硫酸（50 g/L 溶液）0.1 部を混合させ、両者を少しずつ攪拌し乍ら混合する。得られた溶液を 40℃ にて 30 分間加熱する。これをプラスチック基材に蒸着した金属の表面に塗布し、80℃ にて 3 時間加熱して硬化させた。前記各実施例によつて得た硬化膜の性能試験を下記に従つて評価した。

耐摩耗性

φ0000 のスチールワールで被膜を 15 往復こすり、その後被膜についた傷の程度を下記 3 ランクに分けた。

- A : 全々傷がつかない。
B : 10 本以内の傷がつく。

	蒸着基材		膜 性 能			
	蒸着金属	基 材	外 観	耐摩性	密着性	耐薬品性
実施例 1	アルミ	アクリル	良好	A	100/100	A
# 2	#	#	#	A	100/100	A
# 3	クロム	#	#	A	100/100	A
# 4	#	#	#	A	100/100	A

以上述べたように、本発明によれば、蒸着金属の表面をコーティングすると、耐摩耗性、表面硬度、耐薬品性などを顕著に向上させ、しかも密着性、透明性も優れた硬化組成物を得ることができ、効果がある。

特許出願人 市光工業株式会社
代理人 井理士 秋 本 正 実

C : 無数の傷で光沢を失う。

密着性

被膜上にカミソリで 2 平方ミリメートルのマス目状の傷 100 個をプラスチック基材までとよくよくにつくり、その上にセロハンテープを貼りつけ、上方 90 度方向に強く引き剥し、その時に残っている被膜の数を調べた。

耐薬品性

被膜を塗布したプラスチック基材を 5% NaOH 水溶液中へ室温で 1 昼夜浸漬し、その後外観で次の 2 つの程度に分けて判断した。

- A : 被膜溶解せず、蒸着金属には何等の異常も認められない。
B : 被膜溶解し、蒸着金属に何等かの異常が見られる。

前記実施例 1～4 について前記性能試験を行なった結果を下表に示す。